

⑤

Int. Cl. 2:

**C 01 B 21/22**

⑯ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



**DE 27 32 267 A 1**

⑪

## **Offenlegungsschrift 27 32 267**

⑫

Aktenzeichen: P 27 32 267.4

⑬

Anmeldetag: 16. 7. 77

⑭

Offenlegungstag: 25. 1. 79

⑯

Unionspriorität:

⑯ ⑯ ⑯

⑯

Bezeichnung: **Verfahren zur Gewinnung von Distickstoffmonoxid**

⑯

Anmelder: **Bayer AG, 5090 Leverkusen**

⑯

Erfinder: **Schwarz, Hans-Helmut, Dr., 4150 Krefeld**

**DE 27 32 267 A 1**

Patentanspruch

1) Verfahren zur Gewinnung von Distickstoffmonoxid aus den bei der Oxidation von Cycloalkanolen und/oder Cycloalkanonen mit Salpetersäure entstehenden Oxidationsabgasen, die im wesentlichen aus Distickstoffmonoxid, Stickstoff-oxid, Stickstoffdioxid, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf bestehen, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst das Gasgemisch von Nebenbestandteilen, wie Stickstoffoxid, Stickstoffdioxid, Kohlenstoffdioxid und Wasser, befreit und anschließend das vorgereinigte Oxidationsabgas auf Drucke im Bereich von 40 bis 300 bar komprimiert und auf Temperaturen im Bereich von 0 bis -88°C abkühlt, die dabei entstehende Distickstoffmonoxid enthaltende flüssige Phase abzieht, das verbleibende Gasgemisch durch Entspannen abkühlt und das abgekühlte von Distickstoffmonoxid weitgehend befreite Gasgemisch zur Kühlung von frischem Oxidationsgas verwendet.

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Bg/bc

15. Juli 1977

## Verfahren zur Gewinnung von Distickstoffmonoxid

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Distickstoffmonoxid aus den bei der Oxidation von Cycloalkanolen und/oder Cycloalkanonen mit Salpetersäure entstehenden Oxidationsabgasen.

Die bei der Herstellung von Dicarbonsäuren, z.B. Adipinsäure, durch Oxidation der entsprechenden Cycloalkanole und/oder Cycloalkanone entstehenden Oxidationsabgase enthalten neben Distickstoffmonoxid noch andere gasförmige Bestandteile, wie Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid, Stickstoff, Kohlendioxid und Wasserdampf.

Um das Distickstoffmonoxid, das z.B. als Anästhetikum in großen Mengen Verwendung findet, aus den Abgasen der Cycloalkanol/Cycloalkanon-Oxidation zu gewinnen, kann man die Oxidationsabgase nach Entfernen des größten Teils an Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid beispielsweise einer Druck-Wäsche unterziehen (CS-PS 153 889 und 161 507).

Le A 18 133

809884/0486

Dieses Verfahren ist jedoch für die Gewinnung von Distickstoffmonoxid weniger geeignet, da das Distickstoffmonoxid nur eine geringe Wasserlöslichkeit besitzt. Selbst unter hohem Druck lösen sich nur wenige Gew.-% Distickstoffmonoxid im Wasser, so daß zur Absorption des Distickstoffmonoxids große Wassermengen benötigt werden. Durch die großen Wassermengen, die z.B. bei Kreislaufführung umgewälzt werden müssen, würde sich ein solches Trennverfahren unwirtschaftlich gestalten.

Es wurde nun ein Verfahren zur Gewinnung von Distickstoffmonoxid aus den bei der Oxidation von Cycloalkanolen und/oder Cycloalkanonen mit Salpetersäure entstehenden Oxidationsabgasen, die im wesentlichen aus Distickstoffmonoxid, Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf bestehen, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man zunächst das Gasgemisch von Nebenbestandteilen, wie Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid, Kohlenstoffdioxid und Wasser, befreit und anschließend das vorgereinigte Oxidationsabgas auf Drucke im Bereich von 40 bis 300 bar komprimiert und auf Temperaturen im Bereich von 0 bis -88°C abkühlt, die dabei entstehende Distickstoffmonoxid enthaltende flüssige Phase abzieht, das verbleibende Gasgemisch durch Entspannen abkühlt und das abgekühlte von Distickstoffmonoxid weitgehend befreite Gasgemisch zur Kühlung von frischem Oxidationsabgas verwendet.

Die bei der Oxidation von Cycloalkanolen und/oder Cycloalkanonen entstehenden Abgase enthalten im allgemeinen etwa 5 bis 60 Gew.-% Distickstoffmonoxid. Der Rest be-

steht überwiegend aus Stickstoff und Sauerstoff (ca. 40 bis 90 Gew.-%) sowie in geringen Mengen aus Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid, Kohlenstoffdioxid, Wasser u.a. (ca. 60 bis 10 Gew.-%).

Zur Gewinnung von Distickstoffmonoxid ist es zweckmäßig, daß Oxidationsabgas einer Vorreinigung zu unterwerfen. Dabei können die Nebenbestandteile nach bekannten Methoden der Gasreinigung, z.B. durch alkalische oder saure Wäsche oder durch Absorption, aus dem Gasgemisch entfernt werden (vgl. DT-AS 2 040 219).

Das so vorgereinigte Oxidationsabgas, im folgenden Ausgangsgasmisch genannt, wird nun nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auf etwa 40 bis etwa 300 bar, vorzugsweise auf 45 bis 200 bar, komprimiert. Dabei richtet sich die Höhe des angelegten Druckes in erster Linie nach der Distickstoffmonoxid-Konzentration im Gasgemisch und danach, wie groß der Abscheidungsgrad des Distickstoffmonoxids aus dem Gasgemisch sein soll. Es gilt hierbei die Regel, daß hohe Abscheidungsraten an Distickstoffmonoxid durch hohe Drucke erzielt werden können, auch wenn die ursprüngliche Konzentration an Distickstoffmonoxid im Gasgemisch relativ gering ist. Das optimale Verhältnis von Druck, Distickstoffmonoxid-Konzentration und Abscheidungsraten an Distickstoffmonoxid lässt sich leicht durch Vorversuche ermitteln.

Zur Abtrennung des Distickstoffmonoxids aus dem vorgereinigten Oxidationsabgas wird das komprimierte Gasgemisch auf Temperaturen im Bereich von etwa 0 bis etwa -88°C, vorzugsweise auf -55 bis -85°C, abgekühlt. Dabei fällt

das Distickstoffmonoxid in flüssiger Form an und kann als solches entnommen werden. Das zurückbleibende, von Distickstoffmonoxid weitgehend befreite, Restgasgemisch wird dann zur Kühlung des Ausgangsgasgemisches verwendet.

Die Abkühlung des komprimierten Ausgangsgasgemisches kann erfindungsgemäß in mehreren Stufen durchgeführt werden. Dabei kann so vorgegangen werden, daß das von Distickstoffmonoxid weitgehend befreite Restgasgemisch durch Entspannen abgekühlt und zur Kühlung des komprimierten, von der Oxidation kommenden, vorgereinigten Gasgemisches verwandt wird. Der Wärmeaustausch erfolgt in üblichen Wärmeaustauschern, vorteilhafterweise im Gegenstromwärmeaustauscher.

Der Kühlprozeß läßt sich folgendermaßen beschreiben. Das von Distickstoffmonoxid weitgehend befreite Gasgemisch (Restgasgemisch), das aus der ersten Entspannungstufe kommt, wird in den letzten Wärmetauscher, in dem sich das komprimierte Ausgangsgasgemisch befindet, eingeleitet. Das aus dem letzten Wärmetauscher gelangende nunmehr erwärmte Restgasgemisch wird in einer nächsten Entspannungsstufe erneut entspannt und damit wieder abgekühlt. Es dient dann zur weiteren Kühlung des sich im vorletzten Wärmetauscher befindlichen Ausgangsgasgemisches. Dieser Vorgang kann sich mehrmals wiederholen bis durch den Entspannungsprozeß keine weitere Abkühlung des Restgasgemisches mehr erfolgt.

Wenn zur Erzielung der erforderlichen Abscheidungstemperatur des Distickstoffmonoxids mehr Kälte erforderlich wird als durch die Entspannungsprozesse gewonnen werden kann, kann die fehlende Kälte durch Anwendung einer Entspannungs-

turbine und/oder durch Zuschalten einer Kältemaschine erzeugt und dem System zugeführt werden.

Erfindungsgemäß wird bei der stufenweisen Entspannung des Restgasgemisches so vorgegangen, daß die Temperatur des Restgasgemisches bei der ersten Entspannung im Bereich von etwa  $-86^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $-92^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise bei  $-89^{\circ}\text{C}$  bis  $-91^{\circ}\text{C}$  liegt. Bei den folgenden Entspannungsstufen kann die Temperatur um so tiefer sein, je wärmer das zu kühlende Ausgangsgasgemisch an der kältesten Stelle des betreffenden Wärmetauschers ist. Als Regel für die zweckmäßigerweise einzuhaltende Temperatur  $T_k$  des entspannten Restgasgemisches kann folgende Formel dienen:

$$T_k = 176 - T_w$$

wobei

$T_w$  die Temperatur des zu kühlenden Ausgangsgasgemisches an der kältesten Stelle des Wärmetauschers ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann anhand der Abbildung illustriert werden.

Das vorgereinigte, von der Oxidation der Cycloalkanole und/oder Cycloalkanone kommende Oxidationsabgas wird in einem Kompressor (A) komprimiert und die dabei auftretende Kompressionswärme abgeführt. Das unter Druck stehende Ausgangsgasgemisch durchläuft dann die in Reihe geschalteten Gegenstromwärmetauscher (B) bis (E) und wird dabei auf ca.  $-85^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Die in jedem Wärmetauscher

(B) bis (E) anfallende flüssige Phase wird dem Sammelgefäß (J) zugeführt. In dem Entspannungsgefäß (F) wird das unter Druck stehende, von Distickstoffmonoxid weitgehend befreite Restgasgemisch so weit entspannt, das die Temperatur in dem Entspannungsgefäß (F) einen Bereich von -88 bis -91°C nicht unterschreitet. Das abgekühlte und teilweise entspannte Restgasgemisch wird dann dem Gegenstromwärmetauscher (E) zugeführt und kühlt dabei das sich in (E) befindliche komprimierte Ausgangsgasgemisch so weit ab, daß sich aus dem Gasgemisch Distickstoffmonoxid abscheidet. Das nunmehr erwärmte Restgasgemisch wird im Entspannungsgefäß (G) wieder entspannt bis auf eine Temperatur, die nach der oben angegebenen Formel bestimmt werden kann. Es folgt erneuter Wärmetausch im Wärmetauscher (D), Entspannung im Entspannungsgefäß (H) und wieder Wärmetausch im Wärmetauscher (B). Die Kälteerzeugung, die man durch Entspannen des komprimierten Gasgemisches gewinnen kann, hängt bekanntlich in erster Linie vom Druck des Gasgemisches ab, wobei noch die Stoffeigenschaften der sich im Gasgemisch befindlichen Stoffe eine Rolle spielen (vgl. R. Plank, Handbuch der Kältetechnik, Band 8, 5-96).

Man kann davon ausgehen, daß bei Gasgemischen, die etwa 20 Gew.-% Distickstoffmonoxid enthalten, durch eine Komprimierung auf mehr als 200 bar, eine Kälteleistung durch Entspannung gewonnen werden kann, die ausreicht, um den Kältebedarf zur Gewinnung des größten Teiles des Distickstoffmonoxids zu decken. Ist der Kältebedarf größer als er durch den Entspannungsprozeß zur Verfügung gestellt werden kann, so

ist es zweckmäßig, den zusätzlichen Kältebedarf durch Verwendung von Kältemaschinen und/oder Entspannungsturbinen zu decken.

So steht beispielsweise der Gegenstromwärmetauscher (C) mit der Kältemaschine (I) in Kontakt. Auch die Entspannungsstufe (H) kann mit Hilfe einer Entspannungsturbine realisiert werden.

Die in den Sammelbehälter (J) gelangende, in den Wärmetauschern (B) bis (E) auskondensierte flüssige Phase besteht im wesentlichen aus Distickstoffmonoxid (ca. 90 bis 99 Gew.-%). Daneben sind in der flüssigen Phase noch Sauerstoff und Stickstoff (ca. 1 bis 10 Gew.-%) gelöst. Zur Entfernung dieser in der flüssigen Phase gelösten Gase wird in einer Destillationskolonne (K) entspannt und in dieser durch Destillation die flüssige Phase von Sauerstoff und Stickstoff befreit.

Es kann zweckmäßig sein, gegebenenfalls die aus der Destillationskolonne (K) kommenden Dämpfe in den Kondensator (L) nur teilweise zu kondensieren und nur die Restgase über den Kompressor (A) in den Prozeß zurückzuführen. Der Druck wird im allgemeinen in der Destillationskolonne (H) so eingestellt, daß er im Bereich von etwa 1 bis 20 bar, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 15 bar, liegt.

Die Beispiele dienen zur Verdeutlichung des erfindungsge-mäßen Verfahrens ohne es jedoch auf diese Beispiele zu beschränken.

Beispiel 1

100 kg eines Gasgemisches aus  $N_2O$ ,  $N_2$  und  $O_2$ , das 27 Gew.-%  $N_2O$  enthält, werden auf einen Druck von 60 bar komprimiert und auf eine Temperatur von  $30^\circ C$  gekühlt. Dieses komprimierte Gas wird in 5 hintereinander geschaltete Wärmetauscher gepumpt, in denen es bis auf  $-85^\circ C$  abgekühlt wird. Dabei kondensieren 26,4 kg rohes  $N_2O$ , das auf den Kopf einer Destillationskolonne gegeben wird, die unter einem Druck von 15 bar steht. Am Sumpf dieser Kolonne werden 25,4 kg reines Distickstoffoxid abgenommen.

Das aus dem Kopf der Destillationskolonne entweichende Gas wird dem Prozeß wieder zugeführt.

Das von den flüssigen Anteilen weitgehend befreite Restgasgemisch wird aus dem letzten Wärmetauscher entnommen und auf 46 bar entspannt. Dabei kühlt es sich auf  $-90^\circ C$  ab. Dieses Gas wird nun zur Gegenstromkühlung des Hochdruckgases im 5. Wärmetauscher benutzt.

Weitere Entspannungen des weitgehend von  $N_2O$  befreiten Restgasgemisches erfolgen beim Übergang vom 5. auf den 4. und vom 3. auf den 1. Wärmetauscher. Die dabei eingestellten Drucke betragen 30, 10 und 1 bar.

An den kalten Enden der Gegenstromwärmetauscher (WMT) stellten sich im Ausgangsgasgemisch folgende Temperaturen ein:

## WMT

1	5°C
2	-59°C
4	-72°C
5	-85°C

Diesen stehen im Restgasgemisch gegenüber:

## WMT

1	-79°C
3	-84°C
4	-82°C
5	-88°C

In dem 2. Wärmetauscher wird das Gasgemisch durch eine Kältemaschine auf -55°C gekühlt.

Beispiel 2

Nach dem Verfahren des Beispiels 1 wurde aus 2 weiteren Gasgemischen, die N<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> enthalten, das Distickstoffoxid abgetrennt. Die folgenden Tabellen liefern die Informationen über die Versuchsparameter:

Gasgemisch:		
	A	B
Gew.-% N <sub>2</sub> O	50,6	10
Druck im Ausgangs- gasgemisch	45	150
		bar
Zufuhr des Aus- gangsgasgemisches	124	100
N <sub>2</sub> O-Menge am Bo- dien der Destilla- tionskolonne	58	8,3
		kg/h

Austrittstemperatur des Restgasgemisches im letzten Wärmetauscher -85°C -75°C °C

Temperaturen und Druck in den Wärmetauschern

	Gasgemisch A				
	WMT 1	3	4	5	
Temperatur (kaltes Ende)					
Ausgangsgasgemisch	20	-59	-72	-81	°C
Restgasgemisch	-78	-80	-75	-83	°C
Druck im Restgasgemisch	1,3	10,1	30	44	bar
	Gasgemisch B				
Temperatur im Ausgangsgasgemisch (kaltes Ende)	19	-58	-66	-75	°C
Temperatur im Restgasgemisch (kaltes Ende)	-87	-104	-86	-77	°C
Druck im Restgasgemisch	1	14	50	133	bar

**- 12 -**  
**Leerseite**

2732267

-13-

Nummer:

Int. Cl.2:

Anmeldetag:

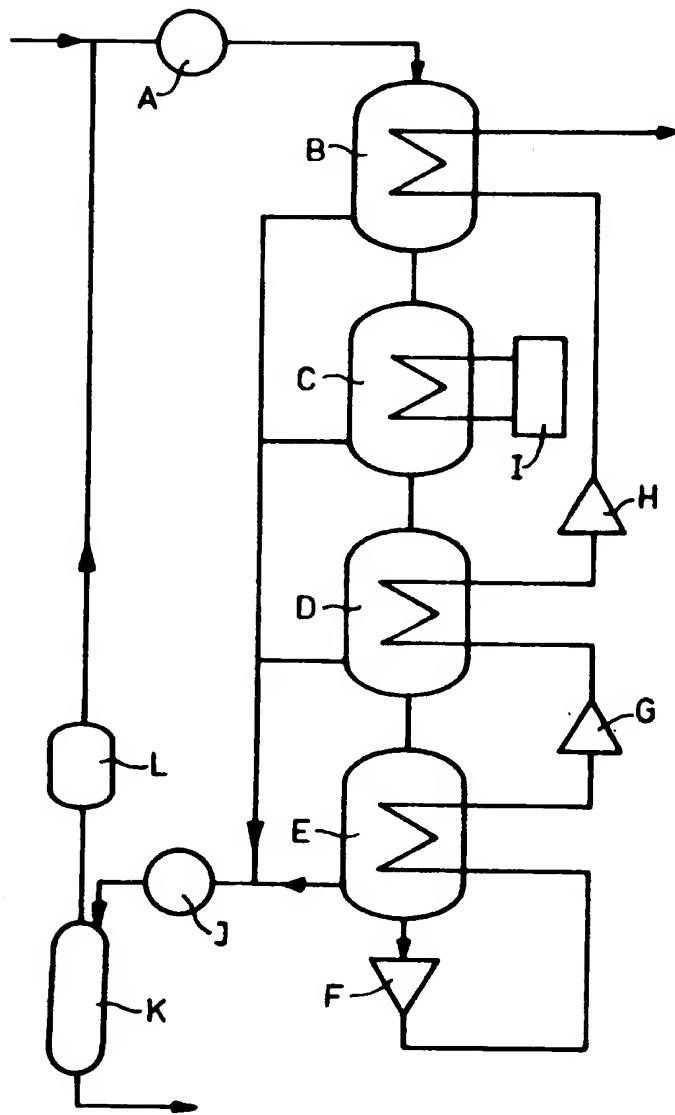
Offenlegungstag:

27 32 267

C 01 B 21/22

16. Juli 1977

25. Januar 1979



809884/0486